

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-243325  
(43)Date of publication of application : 29.08.2003

---

(51)Int.CI. H01L 21/285  
C22C 9/04  
C23C 14/34  
H01L 21/28

---

(21)Application number : 2002-043081 (71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP  
(22)Date of filing : 20.02.2002 (72)Inventor : MORI AKIRA

---

**(54) SPUTTERING TARGET FOR FORMING COPPER ALLOY WIRING FILM AND COPPER ALLOY WIRING FILM LITTLE AFFECTED BY HEAT AND FORMED BY USING THE SAME**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a sputtering target for forming copper alloy wiring film that is used at a time of forming an internal wiring film of a semiconductor device, such as LSI, etc., and to provide the internal wiring film for wafer that is formed by using the target and is little affected by heat.

**SOLUTION:** The sputtering target for forming the copper alloy wiring film is made of a copper alloy having a composition containing either one or both of Zn and Ag in an amount of 0.1-2 at.%; one, two, or more kinds of metals selected from among V, Cr, Nb, Mo, Ta, and W in an amount of 0.1-2 at.%; and the balance copper and inevitable impurities. The internal wiring film for wafer is formed by using this target.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-243325

(P2003-243325A)

(43)公開日 平成15年8月29日 (2003.8.29)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 21/285  
C 22 C 9/04  
C 23 C 14/34  
H 01 L 21/28

識別記号  
3 0 1

F I  
H 01 L 21/285  
C 22 C 9/04  
C 23 C 14/34  
H 01 L 21/28

テーマコード\*(参考)  
S 4 K 0 2 9  
4 M 1 0 4  
A  
3 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-43081(P2002-43081)

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(22)出願日 平成14年2月20日 (2002.2.20)

(72)発明者 森 晓

兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マ  
テリアル株式会社三田工場内

(74)代理人 100076679

弁理士 富田 和夫 (外1名)

F ターム(参考) 4K029 BA21 BD02 DC04 DC08

4M104 BB04 DD40

(54)【発明の名称】 銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲットおよびそのターゲットを用いて形成した熱影響を  
受けることの少ない銅合金配線膜

(57)【要約】

【課題】 L, S, Iなどの半導体装置における内部配線膜を  
形成するための銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲット  
およびそのターゲットを用いて形成された熱影響を  
受けることの少ないウエハ内部配線膜を提供する。

【解決手段】 Zn および Ag の内の1種または2種を合  
計で0.1~2原子%添加し、さらに必要に応じてV,

C, N, b, Mo, Ta および W の内の1種または2種  
以上を合計で0.01~2原子%を含み、残部が Cu お  
よび不可避不純物からなる組成を有する銅合金からなる  
配線膜形成用スパッタリングターゲットおよびそのタ  
ーゲットを用いて形成した薄膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zn および Ag の内の 1 種または 2 種を合計で 0. 1 ~ 2 原子% を含み、残部が Cu および不可避不純物からなる組成を有する銅合金からなることを特徴とする銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲット。

【請求項2】 Zn および Ag の内の 1 種または 2 種を合計で 0. 1 ~ 2 原子% を含み、さらに V, Cr, Nb, Mo, Ta および W の内の 1 種または 2 種以上を合計で 0. 0 1 ~ 2 原子% を含み、残部が Cu および不可避不純物からなる組成を有する銅合金からなることを特徴とする銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲット。

【請求項3】 請求項1または2記載のターゲットを用いて形成したことを特徴とする熱影響を受けることの少ない銅合金配線膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、LSIなどの半導体装置における内部配線膜を形成するための銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲットおよびそのターゲットを用いて形成された熱影響を受けることの少ないウエハ内部配線膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、半導体デバイスの内部配線は、純度：99.9999原子%以上の高純度銅製ターゲットを用いてスパッタリングすることによりシード層として厚さ：10~30nmの高純度銅薄膜を形成し、この高純度銅薄膜の上に電気メッキにより厚さ：数100nmの厚さに高純度銅膜を形成し、この高純度銅膜をダマシン法により導体として形成することは知られている。そして前記極めて薄くかつ細い高純度銅薄膜配線は電気伝導度が優れていることも知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記極めて薄くかつ細い高純度銅薄膜配線は熱影響を受けやすく、半導体デバイスの製造工程における熱処理工程で熱により高純度銅薄膜配線を構成する結晶粒が偏平球形状に再結晶して粒成長し、成長した偏平球形状の結晶粒は相互の接触面積が成膜初期に比べて小さくなるために抵抗が増加し、この粒成長がさらに進行すると高純度銅薄膜配線は断線状態になったり基板から剥離することがあった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者等は、これら熱影響を受けることの少ない耐熱性に優れた薄膜配線を形成することのできる銅合金ターゲットを得るべく研究を行った。その結果、純度：99.9999%以上の高純度銅に、Zn および Ag の内の 1 種または 2 種を合計で 0. 1 ~ 2 原子% 添加し、さらに必要に応じて V, Cr, Nb, Mo, Ta および W の内の 1 種または 2 種以上を合計で 0. 0 1 ~ 2 原子% を含み、残部が Cu および不可避不純物からなる組成を有する銅合金から

なる銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲットを用いて形成した薄膜は、熱により再結晶化しにくいために結晶粒が大きく成長することが無く、したがって、熱影響を受けることが少ない耐熱性に優れた薄膜が得られるという研究結果が得られたのである。

【0005】 この発明は、上記の研究結果に基づいてなされたものであって、(1) Zn および Ag の内の 1 種または 2 種を合計で 0. 1 ~ 2 原子% を含み、残部が Cu および不可避不純物からなる組成を有する銅合金からなる銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲット、

(2) Zn および Ag の内の 1 種または 2 種を合計で 0. 1 ~ 2 原子% を含み、さらに V, Cr, Nb, Mo, Ta および W の内の 1 種または 2 種以上を合計で 0. 0 1 ~ 2 原子% を含み、残部が Cu および不可避不純物からなる組成を有する銅合金からなる銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲット、に特徴を有するものである。

【0006】 前記(1)または(2)記載のターゲットを用いてスパッタリングすることにより得られた薄膜は熱影響を受けることが少なく耐熱性が優れており、半導体デバイスの配線用膜として優れたものである。したがって、この発明は、(3) 前記(1)または(2)記載のターゲットを用いてスパッタリングすることにより得られた熱影響を受けることの少ない銅合金配線膜、に特徴を有するものである。

【0007】 この発明の銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲットを製造するには、純度：99.9999%以上の高純度電解銅を、不活性ガス雰囲気中、高純度グラファイトモールド内で高周波溶解し、得られた高純度電解銅に Zn および Ag の内の 1 種または 2 種以上を合計で 0. 1 ~ 2 原子% 添加し、さらに必要に応じて V, Cr, Nb, Mo, Ta および W の内の 1 種または 2 種以上を合計で 0. 0 1 ~ 2 原子% を添加して銅合金溶湯を作製し、得られた銅合金溶湯を鋳造してインゴットを作製し、このインゴットを輪切り状に切断して円板を作製し、さらにこの円板を熱間圧延し、さらに冷間圧延と焼鈍を繰り返したのち最後に歪取り焼鈍を施すことにより製造することができる。

【0008】 次に、この発明の銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲットにおける成分組成の限定理由を説明する。

## (イ) Zn, Ag

これら成分は微量含有させることにより銅合金ターゲットの再結晶化温度を高めて結晶粒の粗大化を阻止する作用があり、さらにスパッタリングで成膜した銅合金薄膜の結晶粒を微細化してその組織を均質化するとともに熱による結晶粒の成長を阻止する作用があるが、Zn および Ag の内の 1 種または 2 種を合計で 0. 1 原子% 未満含んでも所望の効果が得られず、一方、2 原子% を越えて含有すると、比抵抗が増加するので半導体デバイスの配

線として使用するには好ましくない。したがって、この発明の銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲットに含まれるZnおよびAgの内の1種または2種を合計で0.1~2原子%（一層好ましくは0.5~1原子%）に定めた。

【0009】（口）V, Cr, Nb, Mo, Ta, W  
これら成分は、Zn, Agと共に添加することによりZn, Agの添加による作用を一層高めることができるので必要に応じて添加するが、V, Cr, Nb, Mo, TaおよびWの内の1種または2種以上を合計で0.01原子%未満添加しても格別な効果が得られず、一方、2原子%を越えて添加すると、比抵抗が著しく増加するので好ましくない。したがって、この発明の銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲットに含まれるV, Cr, Nb, Mo, TaおよびWの内の1種または2種以上を合計で0.01~2原子%（一層好ましくは0.05~0.5原子%）に定めた。

## 【0010】

【発明の実施の態様】つぎに、この発明の銅合金配線膜形成用スパッタリングターゲットを実施例により具体的に説明する。純度：99.9999原子%の高純度電解銅を用意し、この高純度電解銅をArガス霧閉気中、高純度グラファイトモールド内で高周波誘導溶解して高純度電解銅溶湯を作製し、このようにして得られた高純度電解銅溶湯にZnおよびAgを添加し、さらに必要に応じてV, Cr, Nb, Mo, TaおよびWの内の1種または2種以上を添加することにより銅合金溶湯を作製し、これら銅合金溶湯を冷却されたカーボン鋳型に鋳造して直径：100mm、長さ：90mmの寸法を有するインゴットを作製した。このインゴットを輪切り状に切断し、直径：100mm、厚さ：30mmの寸法を有する円板を作製した。これら円板をさらに温度：750℃で熱間圧延することにより厚さ：6mmの圧延板を作製し、さらに機械加工を施すことにより直径：200mm、厚さ：5mmの寸法を有し、表1~5に示される成分組成を有する本発明銅合金配線膜形成用ターゲット

（以下、本発明ターゲットという）1~54および比較銅合金配線膜形成用ターゲット（以下、比較ターゲットという）1~4を作製した。さらに高純度電解銅に元素を添加することなく従来銅合金配線膜形成用ターゲット（以下、従来ターゲットという）を作製した。

【0011】さらに、純無酸素銅製パッキングプレートを用意し、この純無酸素銅製パッキングプレートに前記本発明ターゲット1~54、比較ターゲット1~4および従来ターゲットを重ね合わせてIn-Sn共晶ハンダによりハンダ付けし、パッキングプレート付きターゲットを作製した。さらに50mm×50mm、厚さ：1mmの寸法を有するガラス板の表面に厚さ：100nmを有するTaN膜を形成した基板を用意した。

【0012】前記用意したパッキングプレート付きターゲットおよび基板を、通常の直流マグнетロンスパッタ装置に、ターゲットと基板との距離が70mmとなるように取り付け、

スパッターパワー：DC100W、

チャンバー内到達真空度： $1 \times 10^{-4}$ Pa、

スパッタ中の真空度：0.5Pa、

スパッタに使用したガス：Ar、

の条件でスパッタすることにより、長さ：40mm、幅：40mm、厚さ：20nmの寸法を有する薄膜をガラス板表面のTaN膜の上に形成した。

【0013】このようにして本発明ターゲット1~54、比較ターゲット1~4および従来ターゲットを用いて得られた薄膜について4探針法により比抵抗を測定し、この結果を表1~5に示した。その後、さらに本発明ターゲット1~54、比較ターゲット1~4および従来ターゲットで形成した薄膜を $1 \times 10^{-4}$ Paの真空中で300℃、10分間保持の条件の熱処理を施し、熱処理後における薄膜の基板からの剥離の有無をSEMにて観察し、さらに4探針法で比抵抗を測定し、これを表1~5に示すことにより薄膜の耐熱性を評価した。

## 【0014】

【表1】

種別	成分組成(原子%)									剥離発生の有無	比抵抗(μΩcm)		
	Zn	Ag	V	Cr	Nb	Mo	Ta	W	Cu		熱処理前	熱処理後	
本発明ターゲット	1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.6	2.7
	2	0.2	-	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.6	2.8
	3	0.3	-	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.0	2.9
	4	0.4	-	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.7	2.8
	5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.6	2.0
	6	0.6	-	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.8	2.9
	7	0.7	-	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.6	2.7
	8	0.8	-	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.8	2.9
	9	0.9	-	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.5	2.7
	10	1.0	-	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.9	2.9
	11	-	0.1	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.8	2.7
	12	-	0.2	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.8	2.9

【0015】

【表2】

種別	成分組成(原子%)									剥離発生の有無	比抵抗(μΩcm)		
	Zn	Ag	V	Cr	Nb	Mo	Ta	W	Cu		熱処理前	熱処理後	
本発明ターゲット	13	-	0.3	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.8	2.1
	14	-	0.4	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.8	1.9
	15	-	0.5	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.2	1.9
	16	-	0.6	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.2	2.0
	17	-	0.7	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.1	1.7
	18	-	0.8	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.8	2.0
	19	-	0.9	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.1	1.9
	20	-	1.0	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.0	1.9
	21	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.9	2.1
	22	0.2	0.2	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.9	1.8
	23	0.3	0.3	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.0	1.9
	24	0.4	0.5	-	-	-	-	-	-	残部	無	2.0	2.0

【0016】

【表3】

種別	成分組成(原子%)									剥離発生の 有無	比抵抗(μΩcm)		
	Zn	Ag	V	Cr	Nb	Mo	Ta	W	Cu		熱処理前	熱処理後	
本 発 明 タ ー ゲ ット	25	0.1	-	0.01	-	-	-	-	-	残部	無	2.2	2.1
	26	-	0.5	0.05	-	-	-	-	-	残部	無	2.3	2.2
	27	0.5	-	0.1	-	-	-	-	-	残部	無	2.0	2.5
	28	0.3	0.3	0.5	-	-	-	-	-	残部	無	2.2	2.2
	29	0.4	0.5	2	-	-	-	-	-	残部	無	2.6	2.2
	30	-	0.1	-	0.01	-	-	-	-	残部	無	2.2	2.1
	31	0.3	-	-	0.05	-	-	-	-	残部	無	2.9	2.0
	32	0.1	0.5	-	0.1	-	-	-	-	残部	無	2.2	2.0
	33	0.3	0.6	-	0.5	-	-	-	-	残部	無	2.4	2.1
	34	0.2	0.1	-	2	-	-	-	-	残部	無	2.2	2.2
	35	0.5	0.4	-	-	0.01	-	-	-	残部	無	2.5	2.2
	36	0.5	0.1	-	-	0.05	-	-	-	残部	無	2.2	2.1

【0017】

【表4】

種別	成分組成(原子%)									剥離発生の 有無	比抵抗(μΩcm)		
	Zn	Ag	V	Cr	Nb	Mo	Ta	W	Cu		熱処理前	熱処理後	
本 発 明 タ ー ゲ ット	37	-	0.1	-	-	0.1	-	-	-	残部	無	2.2	2.2
	38	0.1	-	-	-	0.5	-	-	-	残部	無	2.1	2.1
	39	-	0.5	-	-	2	-	-	-	残部	無	2.1	2.0
	40	0.5	-	-	-	-	0.01	-	-	残部	無	2.5	2.0
	41	-	0.5	-	-	-	0.05	-	-	残部	無	2.2	2.1
	42	-	(0.7)	-	-	-	(0.1)	-	-	残部	無	2.3	2.2
	43	0.1	-	-	-	-	0.5	-	-	残部	無	2.4	2.0
	44	0.3	(0.2)	-	-	-	(2)	-	-	残部	無	2.1	2.1
	45	0.5	-	-	-	-	-	0.01	-	残部	無	2.1	2.1
	46	-	0.5	-	-	-	-	0.05	-	残部	無	2.2	2.0
	47	0.1	(0.3)	-	-	-	-	(0.1)	-	残部	無	2.1	2.2
	48	0.6	-	-	-	-	-	0.5	-	残部	無	2.5	2.1

【0018】

【表5】

ターゲット	成分組成(原子%)									剥離発生の有無	比抵抗(μΩcm)	
	Zn	Ag	V	Cr	Nb	Mo	Ta	W	Cu		熱処理前	熱処理後
本発明	49	0.1	(0.1)	-	-	-	(2)	-	残部	無	2.2	2.0
	50	0.5	-	-	-	-	-	0.01	残部	無	2.1	2.1
	51	-	0.5	-	-	-	-	0.05	残部	無	1.9	1.2
	52	0.1	0.1	-	-	-	-	0.1	残部	無	2.2	2.1
	53	0.2	0.1	-	-	-	-	0.5	残部	無	2.5	2.1
	54	0.1	0.5	-	-	-	-	2	残部	無	2.1	1.9
比較	1	0.05*	-	-	-	-	-	-	残部	有	1.5	∞
	2	2.5*	-	-	-	-	-	-	残部	無	3.6	3.5
	3	-	0.05*	-	-	-	-	-	残部	有	1.5	∞
	4	-	2.5*	-	-	-	-	-	残部	無	3.7	3.5
従来	-	-	-	-	-	-	-	-	100	有	2.0	∞

\*印は、この発明の範囲から外れている値を示す。

【0019】表1～5に示される結果から、本発明ターゲット1～54で得られた薄膜は熱処理後の剥離発生が無く、さらに本発明ターゲット1～54を用いて形成した薄膜は従来ターゲットを用いて形成した薄膜に比べて熱処理後の比抵抗の増加が極めて小さいところから、耐熱性に優れていることが分かる。しかし、この発明の条件から外れている組成の比較ターゲット1～4は剥離が

発生したり比抵抗が大きかったりするなど好ましくない特性を示すことが分かる。

#### 【0020】

【発明の効果】この発明のターゲットは、従来のターゲットに比べて熱影響を受けることの少ない薄膜を提供することができ、産業上優れた効果を奏するものである。